

REC'D 17 JUN 2004

WIPO

PCT

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP2004/006646

24. 5. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 6月 5日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-160513
[ST. 10/C]: [JP2003-160513]

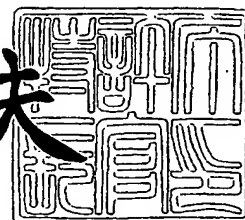
出 願 人
Applicant(s): 日本化薬株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 4月28日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特2004-3036969

【書類名】 特許願
【整理番号】 NKS2564
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 G02F 1/1339

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県さいたま市大宮区北袋町 2 - 3 3 6 - 4 1 0

【氏名】 落 直之

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県さいたま市中央区上落合 6 - 7 - 1 7 - 2 0 3

【氏名】 浅野 豊文

【発明者】

【住所又は居所】 東京都北区赤羽北 1 - 1 5 - 5 - 3 0 4

【氏名】 今泉 雅裕

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県さいたま市中央区上落合 6 - 1 1 - 1 0 - 3 0 2

【氏名】 工藤 勝

【発明者】

【住所又は居所】 東京都北区志茂 5 - 4 0 - 2

【氏名】 西原 栄一

【発明者】

【住所又は居所】 東京都板橋区赤塚 3 - 3 1 - 9

【氏名】 小柳 敬夫

【発明者】

【住所又は居所】 東京都北区志茂 3 - 3 3 - 5

【氏名】 市村 純夫

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県上尾市上 4 7 3 - 1

【氏名】 平野 雅浩

【特許出願人】

【識別番号】 000004086

【氏名又は名称】 日本化薬株式会社

【代表者】 中村 輝夫

【電話番号】 03-3237-5234

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2003-142805

【出願日】 平成15年 5月21日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010319

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

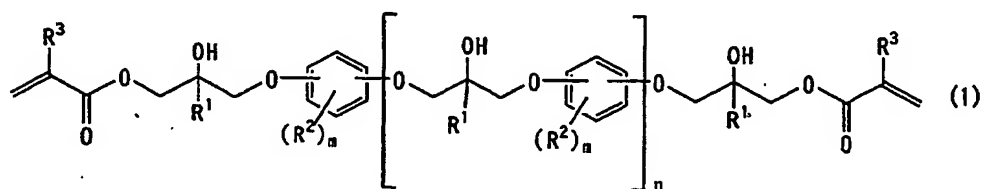
【書類名】 明細書

【発明の名称】 液晶シール剤およびそれを用いた液晶表示セル

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) 一般式 (1) で表される放射線硬化樹脂、(b) 光重合開始剤、及び (c) 平均粒径 $3\ \mu\text{m}$ 以下の充填材を必須成分として含有することを特徴とする液晶シール剤。

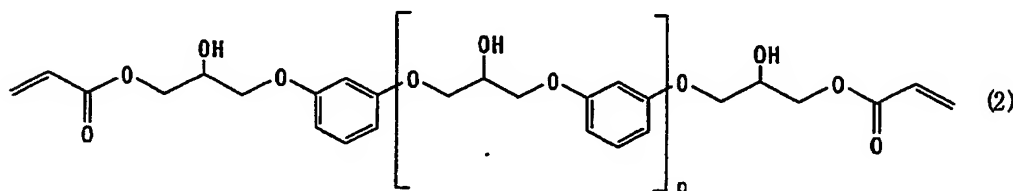
【化 1】



(式中、R1 は水素原子又はメチル基を表す。R2 は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、炭素数 1 乃至 10 の一価の直鎖、分岐または環状のアルキル基、又は炭素数 1 乃至 10 のアルコキシ基を表し、m は 1 乃至 4 の整数を示し、m は同じであっても異なっても良い。R3 は水素原子又はメチル基を表す。繰返し単位数 n は 0 乃至 20 の正数の範囲である。)

【請求項 2】 (a) 放射線硬化樹脂が一般式 (2) で表される放射線硬化樹脂である、請求項 1 に記載の液晶シール剤。

【化 2】



(式中、繰返し単位数 p は 0 乃至 20 の正数の範囲である。)

【請求項 3】 (a) 放射線硬化樹脂の含有量が液晶シール剤全体に対して 30 重量%～80 重量%である、請求項 1 又は 2 に記載の液晶シール剤。

【請求項 4】 (a) 放射線硬化樹脂の粘度が 30～500 Pa・s である請求項 1 乃至 3 の何れか 1 項に記載の液晶シール剤。

【請求項 5】 (b) 光重合開始剤がラジカル型光重合開始剤である請求項 1 乃至 4 の何れか 1 項に記載の液晶シール剤。

【請求項 6】 (b) ラジカル型光重合開始剤がカルバゾール系開始剤である請求項 5 に記載の液晶シール剤。

【請求項 7】 更に (d) エポキシ樹脂及び (e) 熱硬化剤を含有する請求項 1 乃至 6 の何れか 1 項に記載の液晶シール剤。

【請求項 8】 (d) エポキシ樹脂が、該エポキシ樹脂を 10 倍量の液晶と直接接触させ 120℃で 1 時間静置した場合に、液晶に対して 0.5 重量%以上溶出しないエポキシ樹脂である請求項 7 に記載の液晶シール剤。

【請求項 9】 (e) 熱硬化剤がジヒドラジド類である請求項 7 又は 8 に記載の液晶シール剤。

【請求項 10】 ジヒドラジドがイソフタル酸ジヒドラジド及び／又はバリンヒダントイン骨格を有するジヒドラジド類である請求項 9 に記載の液晶シール剤。

【請求項 11】 (e) 熱硬化剤が多価フェノール類である請求項 7 又は 8 に記載の液晶シール剤。

【請求項 12】 更に (f) シランカップリング剤を含有する請求項 1 乃至 11 の何れか 1 項に記載の液晶シール剤。

【請求項 13】 シランカップリング剤がアミノ基を有するシランカップリング剤である請求項 12 に記載の液晶シール剤。

【請求項 14】 請求項 1 乃至 13 の何れか 1 項に記載の液晶シール剤の硬化物でシールされた液晶表示セル。

【請求項 15】 一方の基板に形成された請求項 1 乃至 13 の何れか 1 項に記載の液晶シール剤の内側に液晶を滴下した後、もう一方の基板を貼り合わせることを特徴とする液晶表示セルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、液晶シール剤及びそれを用いた液晶表示セルに関する。より詳しくは、一方の基板に形成された光熱硬化併用型の液晶シール剤の内側に液晶を滴下

した後、もう一方の基板を貼り合わせ、該液晶シール剤を硬化させることにより液晶が封止される液晶表示セルの製造に用いる液晶シール剤及びそれを用いて製造された液晶表示セルに関する。

【0002】

【従来の技術】

近年の液晶表示セルの大型化に伴い、液晶表示セルの製造法として、より量産性の高い、いわゆる液晶滴下工法が提案されていた（特許文献1、特許文献2参照）。具体的には、一方の基板に形成された液晶シール剤の内側に液晶を滴下した後、もう一方の基板を貼り合わせるにより液晶が封止される液晶表示セルの製造方法である。

【0003】

しかし、液晶滴下工法は、液晶シール剤がまず未硬化の状態で液晶に接触するため、その際に液晶シール剤の成分が液晶に溶解して液晶の比抵抗を低下させてしまうという不良が発生する問題点があり、液晶表示セルの量産方法としては本格的には普及していない。

【0004】

液晶滴下工法において、液晶シール剤の貼り合わせ後の硬化方法として、熱硬化法、光硬化法、光熱硬化併用法の3つの方法が考えられている。熱硬化法では、加熱による液晶の膨張により低粘度化した硬化途中の液晶シール剤から液晶が漏れてしまうという問題と低粘度化した液晶シール剤の成分が液晶に溶解してしまうという問題があり、これらの問題は解決が困難であり、いまだ実用化されていない。

【0005】

一方、光硬化法に用いられる液晶シール剤としては、光重合開始剤の種類によりカチオン重合型とラジカル重合型の2種類が挙げられる。カチオン重合型の液晶シール剤については、光硬化の際にイオンが発生するため、これを液晶滴下工法に使用した場合、接触状態の液晶中にイオン成分が溶出し、液晶の比抵抗を低下させるという問題がある。又、ラジカル重合型の液晶シール剤については光硬化時の硬化収縮が大きいために、接着強度が十分でないという問題がある。更に

、カチオン重合型とラジカル重合型の両方の光硬化法に関わる問題点として、液晶表示セルのアレイ基板のメタル配線部分やカラーフィルター基板のブラックマトリックス部分により液晶シール剤に光が当たらない遮光部分が生じるため、遮光部分が未硬化になるという問題が生じる。

【0006】

このように熱硬化法、光硬化法は様々な問題点を抱えており、現実には光熱硬化併用法が最も実用的な工法と考えられている。光熱硬化併用法は、基板に挟まれた液晶シール剤に光を照射して一次硬化させた後、加熱して二次硬化させることを特徴とする。光熱硬化併用法に用いる液晶シール剤に要求される特性としては、光照射前後、加熱硬化前後の各工程において液晶シール剤が液晶を汚染しないことが重要であり、特に先に述べた遮光部分に対する対策、すなわち、熱硬化時の光硬化しなかった部分からのシール剤成分の液晶溶出への対策が必要になってくる。その解決方法としては、①シール剤成分が溶出する前に低温速硬化させる、②シール剤を液晶組成物に溶出し難い成分で構成する等が考えられる。当然、低温速硬化とすることは同時に使用時のポットライフが悪くなることを意味するので実用上大きな問題となる。故にポットライフが長く液晶汚染性の低い液晶シール剤を実現する為には、液晶組成物に溶出し難い成分で構成することが必要になってくる。しかしながら、一般によく知られているエポキシ樹脂、例えばビスフェノールAエポキシ樹脂やビスフェノールFエポキシ樹脂は液晶との相溶性が良いため、汚染性の観点からシール剤構成成分として適しているとは言い難い。

【0007】

特許文献3では、滴下工法用液晶シール剤として、樹脂主成分に特許文献4記載の部分(メタ)アクリレート化したビスフェノールA型エポキシ樹脂を使用する提案がなされている(特許文献3、特許文献4参照)。しかしながら(メタ)アクリレート化することにより液晶への溶解性は低下するものの充分とはいえず、また未反応で残存した原料エポキシ樹脂が液晶を汚染する問題も解決することが困難である。

【0008】

以上述べてきたように、従来提案されてきた液晶滴下工法用の光熱硬化併用型液晶シール剤は、液晶汚染性、接着強度、室温での可使時間、低温硬化性等のすべてについて満足の得られるものではない。

【0009】

【特許文献1】

特開昭63-179323号公報

【特許文献2】

特開平10-239694号公報

【特許文献3】

特開2001-133794号公報（請求項1、[0021]）

【特許文献4】

特開平5-295087号公報

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

前述した様に、現在、液晶滴下工法用シール剤には、ビスフェノール型エポキシ樹脂の部分アクリル化体が主として用いられている。しかし、ビスフェノール型エポキシ樹脂の部分アクリル化体は、液晶と接触した時、あるいは、接触した状態で熱がかかった時に容易に溶出してしまい、これが液晶の配向不良を引き起こし、表示ムラとなって、パネルの信頼性を低下させてしまう問題があった。

一方、ビスフェノール型エポキシ樹脂の全部アクリル化体は比較的液晶に溶出し難いが、必ずしも充分ではない。また粘度が高いため液晶シール剤組成物としたときに使用できる他の成分への制約が大きいという問題もあった。

本発明は、一方の基板に形成された液晶シール剤の内側に液晶を滴下した後、もう一方の基板を貼り合わせて、液晶シール部に光照射後、加熱硬化で液晶表示セルが製造される液晶滴下工法に用いられる液晶シール剤に関するものであり、工程を通して液晶に対して極めて汚染性が低く、更に、陰影部でも液晶へのシール剤成分の溶出がほとんど無く、基板への塗布作業性、貼り合わせ性、接着強度、低温硬化性に優れる液晶シール剤を提案するものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは前記した課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成させたものである。本発明の放射線硬化樹脂は液晶組成物に対する相溶性が極めて低く、これを用いた液晶シール剤は液晶への汚染性が非常に低いものとなる。また、低粘度であることから、液晶シール剤組成物としたときに使用できる他の成分への制約が小さく、より高粘度の樹脂を併用することが可能になる。また、より多くの充填剤を充填することが可能になること等を見出したことによる。

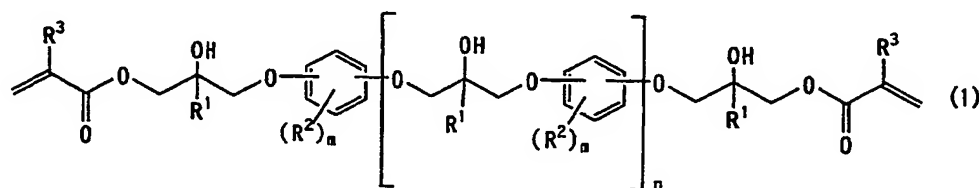
【0012】

即ち、本発明は、

(1) (a) 一般式 (1) で表される放射線硬化樹脂、(b) 光重合開始剤、及び (c) 平均粒径 $3\ \mu\text{m}$ 以下の充填材を必須成分として含有することを特徴とする液晶シール剤、

【0013】

【化3】

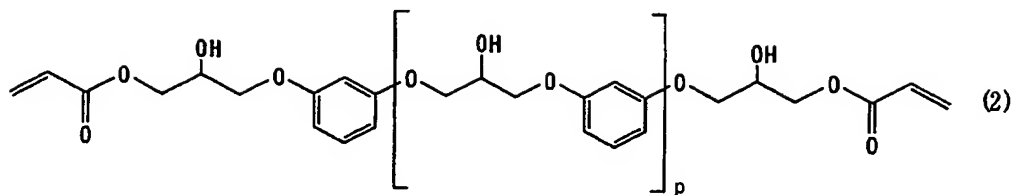


(式中、R1 は水素原子又はメチル基を表す。R2 は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、炭素数1乃至10の一価の直鎖、分岐または環状のアルキル基、又は炭素数1乃至10のアルコキシ基を表し、mは1乃至4の整数を示し、mは同じであっても異なっても良い。R3 は水素原子又はメチル基を表す。繰り返し単位数nは0乃至20の正数の範囲である。)

【0014】

(2) (a) 放射線硬化樹脂が一般式 (2) で表される放射線硬化樹脂である、(1) に記載の液晶シール剤、

【化4】



(式中、繰返し単位数 p は 0 乃至 20 の正数の範囲である。)

【0015】

(3) (a) 放射線硬化樹脂の含有量が液晶シール剤全体に対して 30 重量%～80 重量%である、(1) 又は (2) に記載の液晶シール剤、

(4) (a) 放射線硬化樹脂の粘度が 30～500 Pa・s である (1) 乃至 (3) の何れか 1 項に記載の液晶シール剤、

(5) (b) 光重合開始剤がラジカル型光重合開始剤である (1) 乃至 (4) の何れか 1 項に記載の液晶シール剤、

(6) (b) ラジカル型光重合開始剤がカルバゾール系開始剤である (5) に記載の液晶シール剤、

【0016】

(7) 更に (d) エポキシ樹脂及び (e) 熱硬化剤を含有する (1) 乃至 (6) の何れか 1 項に記載の液晶シール剤、

(8) (d) エポキシ樹脂が、該エポキシ樹脂を 10 倍量の液晶と直接接触させ 120℃で 1 時間静置した場合に、液晶に対して 0.5 重量%以上溶出しないエポキシ樹脂である (7) に記載の液晶シール剤、

(9) (e) 熱硬化剤がジヒドラジド類である (7) 又は (8) に記載の液晶シール剤、

(10) ジヒドラジドがイソフタル酸ジヒドラジド及び／又はバリニヒダントイン骨格を有するジヒドラジド類である (9) に記載の液晶シール剤、

【0017】

(11) (e) 熱硬化剤が多価フェノール類である (7) 又は (8) に記載の液晶シール剤、

(12) 更に (f) シランカップリング剤を含有する (1) 乃至 (11) の何れか 1 項に記載の液晶シール剤、

(13) シランカップリング剤がアミノ基を有するシランカップリング剤である (12) に記載の液晶シール剤、

(14) (1) 乃至 (13) の何れか 1 項に記載の液晶シール剤の硬化物でシールされた液晶表示セル、

(15) 一方の基板に形成された (1) 乃至 (13) の何れか 1 項に記載の液晶シール剤の内側に液晶を滴下した後、もう一方の基板を貼り合わせることを特徴とする液晶表示セルの製造方法、
に関する。

【0018】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の液晶シール剤は、(a) 一般式 (1) で表される放射線硬化樹脂、(b) 光重合開始剤、及び (c) 平均粒径 $3\ \mu\text{m}$ 以下の充填材を必須成分として含有することを特徴とする。一般式 (1) で表される放射線硬化樹脂 (a) において、 R_2 は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、炭素数 1 乃至 10 の一価の直鎖、分岐または環状のアルキル基、又は炭素数 1 乃至 10 のアルコキシ基を表し、好ましくは水素原子である。

一般式 (1) で表される放射線硬化樹脂 (a) において、特に本発明において好ましくは一般式 (2) で表される放射線硬化樹脂が挙げられ、 p は 0 乃至 20 の正数範囲、特に 0 乃至 1.5 の正数範囲が好ましい。

【0019】

本発明で用いられる放射線硬化樹脂 (a) は、レゾルシンジグリシジルエーテル、カテコールジグリシジルエーテル、ハイドロキノンジグリシジルエーテル等に、そのエポキシ基に当量の (メタ) アクリル酸をエステル化反応させる事によって得ることができる。この合成反応は一般的に知られている方法により行うことができる。例えば、レゾルシンジグリシジルエーテルに当量の (メタ) アクリル酸を触媒 (例えば、ベンジルジメチルアミン、トリエチルアミン、ベンジルト

リメチルアンモニウムクロライド、トリフェニルホスフィン、トリフェニルスチピン等)と、重合防止剤(例えば、メトキノ、ン、ハイドロキノ、ン、メチルハイドロキノ、ン、フェノチアジン、ジブチルヒドロキシトルエン等)を添加して例えば80~110℃でエステル化反応を行う。こうして得られた(メタ)アクリル化レゾルシンジグリシジルエーテルは、ラジカル重合性の(メタ)アクリロイル基を有する樹脂である。

【0020】

また、本発明で用いられる放射線硬化樹脂(a)は、例えばレゾルシン、カテコール、ハイドロキノ、ン等に、OH基当量に対して当量か、または、過剰のグリシジル(メタ)アクリレートとを反応させて得ることもできる。この合成反応は一般的に知られている方法により行える。例えば、レゾルシンにそのOH当量と等量のグリシジル(メタ)アクリレートを触媒(例えば、ベンジルジメチルアミン、トリエチルアミン、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、トリフェニルホスフィン、トリフェニルスチピン等)と、重合防止剤(例えば、メトキノ、ン、ハイドロキノ、ン、メチルハイドロキノ、ン、フェノチアジン、ジブチルヒドロキシトルエン等)を添加して80~110℃でエステル化反応を行う。こうして得られた(メタ)アクリル化レゾルシンジグリシジルエーテルは、ラジカル重合性の(メタ)アクリロイル基を有する樹脂である。

【0021】

更に、本発明において、放射線硬化樹脂(a)の液晶シール剤に占める含有量は、液晶シール剤全体に対して通常30重量%~80重量%程度、好ましくは40重量%~75重量%程度である。また、放射線硬化樹脂(a)の粘度は30~500Pa・s程度のものであることが好ましい。

【0022】

本発明に用いられる光重合開始剤(b)としては、ラジカル型開始剤、カチオン型開始剤等のような光重合開始剤を用いてもよいが、液晶汚染性の観点から、好ましくはラジカル型開始剤である。ラジカル開始剤としては、例えば、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ジエチルチオキサントン、ベンゾフェノン、2-エチルアンスラキノン、2-ヒドロキ

シー 2-メチルプロピオフェノン、2-メチルー〔4-(メチルチオ)フェニル〕-2-モルフォリノー 1-プロパン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド等を挙げることができるが、液晶の特性に比較的影響が小さい i 線 (365 nm) 付近に感度を持ちなお且つ液晶汚染性が低い開始剤が好ましい。このような開始剤として、具体的には 3, 6-ビス (2-メチルー 2-モルホリノプロピオニル) -9-n-オクチルカルバゾールを挙げることができる。

【0023】

本発明の液晶シール剤中、(a) 成分に対する成分 (b) 光重合開始剤の配合比は、(a) 成分 100 重量部に対して 0.01~5 重量部が好ましく、特に好ましくは 0.1~3 重量部である。ラジカル発生型光重合開始剤の量が 0.1 重量部より少ないと光硬化反応が充分でなくなり、3 重量部より多くなると開始剤の量が多すぎて液晶に対する開始剤による汚染や硬化樹脂特性の低下が問題になる。

【0024】

本発明で使用する充填材 (c) としては、溶融シリカ、結晶シリカ、シリコンカーバイド、窒化珪素、窒化ホウ素、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、マイカ、タルク、クレー、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウム、珪酸リチウムアルミニウム、珪酸ジルコニウム、チタン酸バリウム、硝子繊維、炭素繊維、二硫化モリブデン、アスベスト等が挙げられ、好ましくは溶融シリカ、結晶シリカ、窒化珪素、窒化ホウ素、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、マイカ、タルク、クレー、アルミナ、水酸化アルミニウム、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウムであり、更に好ましくは溶融シリカ、結晶シリカ、アルミナ、タルクである。これら充填材は 2 種以上を混合して用いても良い。

【0025】

本発明で用いられる充填材の平均粒径は、3 μ m 以下のものが好ましい。平均粒径が 3 μ m より大きいと、液晶セル製造時の上下ガラス基板の貼り合わせ時の

ギャップ形成がうまくできない。

【0026】

本発明で使用する充填材の液晶シール剤中の含有量は、通常5～40重量%、好ましくは15～25重量%である。充填材の含有量が5重量%より低い場合、ガラス基板に対する接着強度が低下し、また耐湿信頼性も劣るために、吸湿後の接着強度の低下も大きくなる。又、充填材の含有量が40重量%より多い場合、充填材含有量が多すぎるため、つぶれにくく液晶セルのギャップ形成ができなくなってしまう。

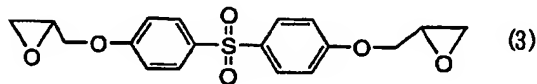
【0027】

本発明で用いられるエポキシ樹脂(d)としては、特に限定されるものではないが、液晶汚染性の観点より、エポキシ樹脂の10倍量の液晶と直接接触させ120℃で1時間静置した場合に、液晶に対して0.5重量%以上溶出しないエポキシ樹脂である事が好ましい。このようなエポキシ樹脂としては、

【0028】

例えば式(3)で表されるビスフェノールS型エポキシ樹脂、

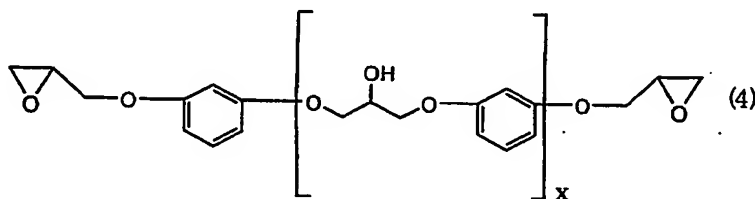
【化5】



【0029】

一般式(4)で表されるレゾルシンジグリシジルエーテル多量体、

【化6】



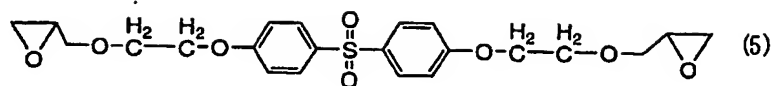
(式中、xは1乃至10の整数を表す。)

【0030】

式(5)で表されるエチレンオキサイド付加ビスフェノールSのジグリシジルエ

ーテル、

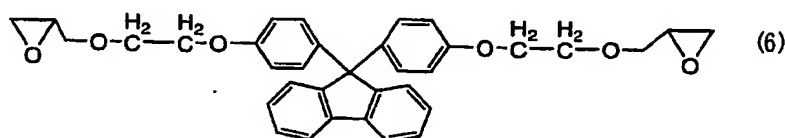
【化 7】



【0031】

式 (6) で表されるエチレンオキサイド付加ビスフェノールフルオレンのジグリシジルエーテル、

【化 8】



等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0032】

なお、溶出量の定量はペンタデカンを内部標準物質に用いガスクロマトグラフィーで行なうことができる。

また、本発明に使用するエポキシ樹脂の加水分解性塩素量は 600 ppm 以下、好ましくは 300 ppm 以下である。加水分解性塩素量が 600 ppm より多くなると液晶に対する液晶シール剤の汚染性が問題になる。加水分解性塩素量は、例えば約 0.5 g のエポキシ樹脂を 20 ml のジオキサンに溶解し、1 N の KOH/エタノール溶液 5 ml で 30 分還流した後、0.01 N 硝酸銀溶液で滴定することにより定量することができる。

【0033】

本発明の液晶シール剤は熱硬化剤 (e) を含有することが好ましい。熱硬化剤についてはエポキシ樹脂と反応して硬化物を形成するものであれば特に限定されるものではないが、加熱した時に液晶シール剤が液晶を汚染することなく均一に速やかに反応を開始すること、使用時には室温下における経時的な粘度変化が少ないことが重要である。熱硬化条件としては液晶滴下方式の場合、封入される液晶の特性低下を最小限に留める為、一般に 120℃、1 時間程度での低温硬化能

が求められている。以上の点を鑑みて、本発明の液晶シール剤における熱硬化成分として特に多官能ヒドラジド類、多価フェノール類を使用することが好ましい。

【0034】

多官能ジヒドラジド類とは、この場合分子中に2個以上のヒドラジド基を有するものを指し、その具体例としては、例えば、カルボヒドラジド、シュウ酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、ピメリン酸ジヒドラジド、スベリン酸ジヒドラジド、アゼライン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、ドデカンジオジヒドラジド、ヘキサデカンジオヒドラジド、マレイン酸ジヒドラジド、フマル酸ジヒドラジド、ジグリコール酸ジヒドラジド、酒石酸ジヒドラジド、リンゴ酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、テレフタル酸ジヒドラジド、2, 6-ナフトエ酸ジヒドラジド、4, 4-ビスベンゼンジヒドラジド、1, 4-ナフトエ酸ジヒドラジド、2, 6-ピリジンジヒドラジド、1, 2, 4-ベンゼントリヒドラジド、ピロメリット酸テトラヒドラジド、1, 4, 5, 8-ナフトエ酸テトラヒドラジド、1, 3-ビス(ヒドラジノカルボノエチル)-5-イソプロピルヒダントイン等のバリンヒダントイン骨格を有するジヒドラジド類が挙げられるが、これらに限定されるものではない。多官能ジヒドラジドを硬化剤として使用する場合には、潜在性硬化剤とするために、粒径を細かくして均一に分散することが好ましい。多官能ジヒドラジドのうち、好ましいのはジヒドラジドであり、液晶汚染性の観点から特に好ましいのはイソフタル酸ジヒドラジド、バリンヒダントイン骨格を有するジヒドラジド類である。その平均粒径は、大きすぎると狭ギャップの液晶セル製造時に上下ガラス基板の貼り合わせ時のギャップ形成がうまくできない等の不良要因となるため、 $3\mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは $2\mu\text{m}$ 以下である。また、同様に最大粒径は $8\mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下である。硬化剤の粒径はレーザー回折・散乱式粒度分布測定器(乾式)(株式会社セイシン企業製; LMS-30)により測定した。

【0035】

本発明の液晶シール剤中、成分(e)成分の配合比は、(d)成分のエポキシ

基の当量に対して0.8～1.5当量が好ましく、より好ましくは0.9～1.2重量部である。(d)成分の量が0.8当量より少ないと熱硬化反応が不十分となり、接着力、ガラス転移点が低くなる。一方、当量が1.5より多いと、硬化剤が残留して接着力が低下し、ポットライフが悪化する。

【0036】

本発明の液晶シール剤は接着強度を向上させるために、シランカップリング剤(f)を含有することが好ましい。シランカップリング剤としては、例えば3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、N-フェニルγ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)3-アミノプロピルメチルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、N-(2-(ビニルベンジルアミノ)エチル)3-アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤が挙げられる。これらシランカップリング剤は2種以上を混合して用いても良い。これらのうち、より良好な接着強度を得るためにはシランカップリング剤がアミノ基を有するシランカップリング材であることが好ましい。シランカップリング剤を使用する事により接着強度が向上し、耐湿信頼性が優れた液晶シール剤が得られる。

【0037】

本発明による液晶シール剤には、さらに必要に応じて、有機溶媒、有機充填剤、ならびに顔料、レベリング剤、消泡剤などの添加剤を配合することができる。

【0038】

本発明の液晶シール剤を得るには、例えば、まず(a)成分、(b)成分、(d)成分、更に必要に応じ、(f)成分を溶解混合する。次いでこの混合物に熱硬化剤として(e)成分、(c)成分並びに必要に応じ消泡剤、レベリング剤及

び有機フィラー等の所定量を添加し、公知の混合装置、例えば3本ロール、サンドミル、ボールミル等により均一に混合することにより本発明の液晶シール剤を製造することができる。

【0039】

本発明の液晶セルは、基板に所定の電極を形成した一对の基板を所定の間隔に対向配置し、周囲を本発明の液晶シール剤でシールし、その間隙に液晶が封入されたものである。封入される液晶の種類は特に限定されない。ここで、基板とはガラス、石英、プラスチック、シリコン等からなる少なくとも一方に光透過性がある組み合わせの基板から構成される。その製法としては、例えば本発明の液晶シール剤に、グラスファイバー等のスペーサー（間隙制御材）を添加後、該一对の基板の一方にディスペンサー等により該液晶シール剤を塗布した後、該液晶シール剤の内側に液晶を滴下し、真空中にてもう一方のガラス基板を重ね合わせ、ギャップ出しを行う。ギャップ形成後、紫外線照射機により液晶シール部に紫外線を照射させて光硬化させる。紫外線照射量は、好ましくは $500\text{ mJ}/\text{cm}^2 \sim 6000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 、より好ましくは $1000\text{ mJ}/\text{cm}^2 \sim 4000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の照射量が好ましい。その後、 $90 \sim 130^\circ\text{C}$ で1～2時間硬化することにより本発明の液晶表示セルを得ることができる。このようにして得られた本発明の液晶表示セルは、液晶汚染による表示不良が無く、接着性、耐湿信頼性に優れたものである。スペーサーとしては、例えばグラスファイバー、シリカビーズ、ポリマービーズ等があげられる。その直径は、目的に応じ異なるが、通常 $2 \sim 8\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $4 \sim 7\text{ }\mu\text{m}$ である。その使用量は、本発明の液晶シール剤100重量部に対し通常0.1～4重量部、好ましくは0.5～2重量部、更に、好ましくは0.9～1.5重量部程度である。

【0040】

【実施例】

以下に実施例により本発明を更に詳しく説明する。

【0041】

合成例1 [レゾルシンジグリシジルエーテルのエポキシアクリレート（エポキシアクリレートA）の合成]

レゾルシンジグリシジルエーテル樹脂をトルエンに溶解し、これに重合禁止剤としてジブチルヒドロキシトルエンを加え、60℃まで昇温した。その後、エポキシ基の100%当量のアクリル酸を加え更に80℃まで昇温し、これに反応触媒であるトリメチルアンモニウムクロライドを添加して、98℃で約50時間攪拌した。得られた反応液を水洗し、トルエンを留去することにより、目的とするレゾルシンのエポキシアクリレートを得た。(エポキシアクリレートA)

【0042】

合成例2〔ビスフェノールFエポキシのエポキシアクリレート(エポキシアクリレートB)〕

ビスフェノールFエポキシ樹脂(日本化薬株式会社製、RE-404P、エポキシ当量160g/eq、加水分解量30ppm)をトルエンに溶解し、これに重合禁止剤としてジブチルヒドロキシトルエンを加え、60℃まで昇温した。その後、エポキシ基の100%当量のアクリル酸を加え更に80℃まで昇温し、これに反応触媒であるトリメチルアンモニウムクロライドを添加して、98℃で約50時間攪拌した。得られた反応液を水洗し、トルエンを留去することにより、目的とするビスフェノールFのエポキシアクリレートを得た(エポキシアクリレートB)。

【0043】

合成例3〔ビスフェノールFエポキシの60%部分エポキシアクリレート(エポキシアクリレートC)〕

ビスフェノールFエポキシ樹脂(日本化薬株式会社製、RE-404P、エポキシ当量160g/eq、加水分解量30ppm)をトルエンに溶解し、これに重合禁止剤としてジブチルヒドロキシトルエンを加え、60℃まで昇温した。その後、エポキシ基の60%当量のアクリル酸を加え更に80℃まで昇温し、これに反応触媒であるトリメチルアンモニウムクロライドを添加して、98℃で約50時間攪拌した。得られた反応液を水洗し、トルエンを留去することにより、目的とするビスフェノールFの部分エポキシアクリレートを得た(エポキシアクリレートC)。

【0044】

実験例 1: 液晶汚染性テスト (熱のみ)

前記合成したエポキシアクリレート A~C をそれぞれサンプル管に 0.1 g 入れ、液晶 (メルク製、MLC-6866-100) を加えて直接接触させ、120℃ オープンに 1 時間投入し、その後 0.5 時間室温にて放置した。液晶のみを取り出した後、この液晶に溶出した成分を、ペンタデカンを内部標準物質に用い、ガスクロマトグラフィーにて定量した。表 1 に溶出物の量を液晶に対しての重量%で表した。レゾルシンジグリシジルエーテルのエポキシアクリレート (エポキシアクリレート A) は低粘度であるにも拘らず、ビスフェノール F エポキシの 100% エポキシアクリレート (エポキシアクリレート B) と比較して約 1/3 程度の溶出しかない。ビスフェノール F エポキシの 60% 部分エポキシアクリレート体 (エポキシアクリレート C) は両端のエポキシ基がアクリル化されたもの、片側のみがアクリル化されたモノアクリル化体、原料となるエポキシ樹脂の 3 種の溶出が確認された。このようにレゾルシンジグリシジルエーテルのエポキシアクリレート (エポキシアクリレート A) は他のエポキシアクリレートと比較して液晶への溶出が少ないことが分かる。

【0045】

【表 1】

表 1

	エポキシアクリレート A	エポキシアクリレート B	エポキシアクリレート C
粘度	50 Pa・s	150 Pa・s	80 Pa・s
溶出物定量 (GC-MS)	0.11%	0.37%	1.0%

【0046】

実施例 1

合成例 1 のエポキシアクリレート A を 80 重量部、エポキシ樹脂として EBP S-300 (日本化薬株式会社製; エポキシ当量 233 g/eq、ビスフェノール S 型エポキシ樹脂) 20 重量部、ラジカル発生型光重合開始剤として 3,6-ビス (2-メチル-2-モルホリノプロピオニル) -9-n-オクチルカルバゾール (旭電化工業製、アデカオプトマー N-1414) 1.8 重量部、アミノシランカップリング剤 (N-β (アミノエチル) γ-アミノプロピルトリメトキシ

シラン、信越シリコーン製、KBM-603) 1.2重量部を90℃で加熱溶解し、樹脂液を得た。室温に冷却後、イソフタル酸ジヒドラジド(商品名IDH-S; 大塚化学株式会社製ジェットミル粉碎グレードを更にジェットミルで微粉碎したもの、融点224℃、活性水素当量48.5 g/eq、平均粒径1.7 μm、最大粒径7 μm) 5重量部、アルミナ(製、SPC-A1、平均粒径1.0 μm) 30重量部、コアシェルゴム微粒子: パラロイドEXL-2655(呉羽化学工業株式会社製、コア層: 架橋ポリブタジエン、シェル層: メタクリル酸アルキルスチレン共重合体、平均粒子径200 nm) 7重量部を添加して、3本ロールにより混練して本発明の液晶シール剤を得た。液晶シール剤の粘度(25℃)は250 Pa・sであった(R型粘度計(東機産業株式会社製))

【0047】

実施例2

合成例2のエポキシアクリレートAを80重量部、エポキシ樹脂としてEBPS-300(日本化薬株式会社製; エポキシ当量233 g/eq、ビスフェノールS型エポキシ樹脂) 20重量部、ラジカル発生型光重合開始剤として3,6-ビス(2-メチル-2-モルホリノプロピオニル)-9-n-オクチルカルバゾール(旭電化工業製、アデカオプトマーN-1414) 1.8重量部、アミノシランカップリング剤(N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、信越シリコーン製、KBM-603) 1.2重量部を90℃で加熱溶解し、樹脂液を得た。室温に冷却後、アミキュアーVDH(1,3-ビス(ヒドラジノカルボノエチル)-5-イソプロピルヒダントイン; 味の素ファインテクノ製をジェットミルで微粉碎したもの) 6.5重量部、アルミナ(製、SPC-A1、平均粒径1.0 μm) 30重量部、コアシェルゴム微粒子: パラロイドEXL-2655(呉羽化学工業株式会社製、コア層: 架橋ポリブタジエン、シェル層: メタクリル酸アルキルスチレン共重合体、平均粒子径200 nm) 7重量部を添加して、3本ロールにより混練して本発明の液晶シール剤を得た。液晶シール剤の粘度(25℃)は350 Pa・sであった(R型粘度計(東機産業株式会社製))

【0048】

比較例 1

合成例 2 のエポキシアクリレート B を 70 重量部、エポキシ樹脂として EBP S-300 (日本化薬株式会社製; エポキシ当量 233 g/eq、ビスフェノール S 型エポキシ樹脂) 20 重量部、反応性希釈剤としてジペンタエリスリトール・カプロラクトンとアクリル酸の反応物 (日本化薬製、DPCA-60、6 官能) 10 重量部、ラジカル発生型光重合開始剤として 3, 6-ビス (2-メチル-2-モルホリノプロピオニル) -9-n-オクチルカルバゾール (旭電化工業製、アデカオプトマー N-1414) 1.8 重量部、アミノシランカップリング剤 (N-β (アミノエチル) γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、信越シリコン製、KBM-603) 1.2 重量部を 90℃ で加熱溶解し、樹脂液を得た。室温に冷却後、イソフタル酸ジヒドラジド (商品名 IDH-S; 大塚化学株式会社製ジェットミル粉碎グレードを更にジェットミルで微粉碎したもの、融点 224℃、活性水素当量 48.5 g/eq、平均粒径 1.7 μm、最大粒径 7 μm) 5 重量部、アルミナ (製、SPC-A1、平均粒径 1.0 μm) 30 重量部、コアシェルゴム微粒子: パラロイド EXL-2655 (呉羽化学工業株式会社製、コア層: 架橋ポリブタジエン、シェル層: メタクリル酸アルキルースチレン共重合物、平均粒子径 200 nm) 7 重量部を添加して、3 本ロールにより混練して本発明の液晶シール剤を得た。液晶シール剤の粘度 (25℃) は 400 Pa·s であった (R 型粘度計 (東機産業株式会社製))

【0049】

比較例 2

合成例 3 のエポキシアクリレート C を 100 重量部、ラジカル発生型光重合開始剤として 3, 6-ビス (2-メチル-2-モルホリノプロピオニル) -9-n-オクチルカルバゾール (旭電化工業製、アデカオプトマー N-1414) 1.8 重量部、アミノシランカップリング剤 (N-β (アミノエチル) γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、信越シリコン製、KBM-603) 1.2 重量部を 90℃ で加熱溶解し、樹脂液を得た。室温に冷却後、イソフタル酸ジヒドラジド (商品名 IDH-S; 大塚化学株式会社製ジェットミル粉碎グレードを更にジェットミルで微粉碎したもの、融点 224℃、活性水素当量 48.5 g/eq、

平均粒径 1.7 μm 、最大粒径 7 μm) 5 重量部、アルミナ (製、SPC-A1、平均粒径 1.0 μm) 30 重量部、コアシェルゴム微粒子: パラロイド EXL-2655 (呉羽化学工業株式会社製、コア層: 架橋ポリブタジエン、シェル層: メタクリル酸アルキルースチレン共重合体、平均粒子径 200 nm) 7 重量部を添加して、3 本ロールにより混練して本発明の液晶シール剤を得た。液晶シール剤の粘度 (25℃) は 200 Pa \cdot s であった (R 型粘度計 (東機産業株式会社製))

【0050】

実験例 2:

次に、実施例 1、2 及び比較例 1、2 の液晶シール剤について、液晶汚染性テスト (UV+熱)、接着強度テスト、ガラス転移点を測定した。

【0051】

液晶汚染性テスト (UV+熱)

液晶に対する汚染性の指標である接触液晶の比抵抗の測定は、サンプル瓶に液晶シール剤を 0.1 g 入れ、液晶 (メルク製、MLC-6866-100) 1 ml を加えた後、UV 照射機により 2000 mJ/cm² の紫外線を照射した後、120℃ オープンに 1 時間投入し、その後、0.5 時間室温にて放置する。処理が終わったサンプル瓶から液晶のみを取り出し、この液晶に溶出した成分を、ペンタデカンを内部標準物質に用い、ガスクロマトグラフィーにて溶出量を定量した。その結果を表 2 に示した。

【0052】

接着強度テスト

得られた液晶シール剤 100 g にスペーサーとして 5 μm のガラスファイバー 1 g を添加して混合攪拌を行う。この液晶シール剤を 50 mm \times 50 mm のガラス基板上に塗布し、その液晶シール剤上に 1.5 mm \times 1.5 mm のガラス片を貼り合わせ UV 照射機により 2000 mJ/cm² の紫外線を照射した後、120℃ オープンに 1 時間投入して硬化させた。そのガラス片のせん断接着強度を測定した。その結果を表 2 に示した。

【0053】

ガラス転移点

得られた液晶シール剤をポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムに挟み厚み $100\mu\text{m}$ の薄膜としたものにUV照射機により $2000\text{mJ}/\text{cm}^2$ の紫外線を照射した後、 120°C オープンに1時間投入して硬化させ、硬化後PETフィルムを剥がしてサンプルとした。TMA試験機（真空理工株式会社製）引っ張りモードにてガラス転移点を測定した。その結果を表2に示した。

【0054】

表2より、接着強度、ガラス転移温度等のシール剤に必要な物性値は実施例、比較例とも同様に良好な数値が得られている。しかし液晶への溶出物に関しては実施例1、2の液晶シール剤は比較例の液晶シール剤と比較して溶出物が遥かに少ないことが分かる。従って、実施例1、2の液晶シール剤は比較例1、2の液晶シール剤と比較して液晶汚染性に関して非常に信頼性の優れた液晶シール剤であると言える。

【0055】

【表 2】

表 2

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
粘度 (Pa・s)	250	350	400	200
接着強度 (MPa)	70	75	75	75
ガラス転移温度 (°C)	100	100	90	85

液晶汚染性テスト (120°C×1hr.)

溶出物定量 (ppm)

エポキシアクリレートA	200	150		
エポキシアクリレートB			800	
エポキシアクリレートC				6500

ビスS型エポキシ	250	200	250	
合計	450	350	1050	6500

液晶汚染性テスト (UV2J+120°C×1hr.)

溶出物定量 (ppm)

アクリル樹脂A	100	80		
アクリル樹脂B			480	
アクリル樹脂C				1500

ビスS型エポキシ樹脂	100	80	100	
合計	200	160	580	1500

【0056】

【発明の効果】

強い接着強度、低液晶汚染性に優れた本発明の液晶シール剤を液晶滴下工法に使用することにより、信頼性の優れた液晶表示セルの製造が可能になった。

【書類名】 要約書

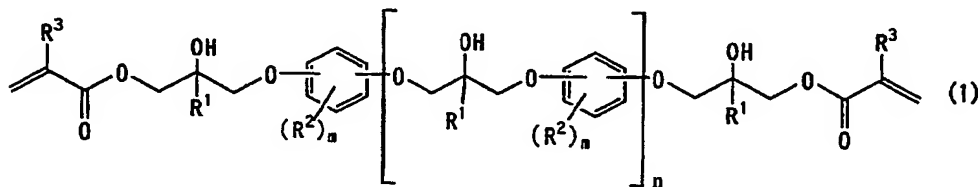
【要約】

【課題】 液晶に対して極めて汚染性が低く、強い接着強度を有する液晶シール剤を提案すること。

【解決手段】

(a) 一般式 (1) で表される放射線硬化樹脂、(b) 光重合開始剤、及び (c) 平均粒径 $3\ \mu\text{m}$ 以下の充填材を必須成分として含有することを特徴とする液晶シール剤を開示する。

【化 1】



(式中、R1 は水素原子又はメチル基を表す。R2 は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、炭素数 1 乃至 10 の一価の直鎖、分岐または環状のアルキル基、又は炭素数 1 乃至 10 のアルコキシ基を表し、m は 1 乃至 4 の整数を示し、m は同じであっても異なっても良い。R3 は水素原子又はメチル基を表す。繰り返し単位数 n は 0 乃至 20 の正数の範囲である。)

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-160513
受付番号	50300944031
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0091
作成日	平成15年 6月10日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年 6月 5日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 3 - 1 6 0 5 1 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 0 8 6]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区富士見 1 丁目 1 1 番 2 号

氏 名

日本化薬株式会社